

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

2 / 2 WPIL - ©Thomson Derwent  
 AN - 1975-26024W [16]  
 TI - Polyurethane-polyurea gel prepn. - from isocyanate-contg.  
 prepolymers and polyamine chain extenders in water and or alcohols  
 DC - A25 A26 A94 C03  
 PA - (FARB ) BAYER AG  
 NP - 2  
 NC - 1  
 PN - DE2347299 A 19750410 DW1975-16 \*  
 DE2347299 B 19791025 DW1979-44  
 PR - 1973DE-2347299 19730920  
 AB - DE2347299 A  
 Polyurethane-polyurea gel prepn., by reacting NCO gp.-contg.  
 prepolymers (I) with chain extenders in water and/or alcohols,  
 takes place by using, as (I), reaction products of (1) OH  
 gp.-contg. polyethers contg. >40 wt. % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-units with (2)  
 polyisocyanates, in NCO/OH ratio >1, esp. 2-10, and using di- or  
 polyamines as chain-extendors. Up to 50 vol. % fillers can be  
 added, e.g. silicates, fibres, soaps, plant nutrients, salts,  
 fertilisers, or aq. solns. of other natural or synthetic polymers.  
 The gels are useful for prodn. of cushioning elements,  
 shock-absorbers, fire-resistive coatings, flame-proof insulators,  
 binders for solid and fibrous fillers, substrates for  
 plant-nutrients. Gels are highly stable. Dispersant, i.e. water or  
 alcohol, is strongly bonded in gel, and does not escape by  
 evaporation or diffusion.

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 G 18-10

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 47 299 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 23 47 299

⑫

Aktenzeichen:

P 23 47 299.3

⑬

Anmeldetag:

20. 9. 73

⑭

Offenlegungstag:

10. 4. 75

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

②

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Polyharnstoff-Gelen

⑦

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑫

Erfinder:

Schnöring, Hildegard, Dr., 5600 Wuppertal; Dahm, Manfred, Dr.,  
5674 Bergisch Neukirchen

Sft-je

509 Leverkusen, Bayerwerk

19. Sep. 1973

## Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Polyharn- stoff-Gelen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung neuartiger stabiler wasser- oder alkoholhaltiger Polyurethanharnstoff-Gele. Die Gele können bis zu 98 Gew.-% an Lösungsmittel enthalten, ohne daß eine nennenswerte Verdampfung des eingeschlossenen Lösungsmittels an der Luft eintritt.

Es ist grundsätzlich bekannt, Polyurethan-Polyharnstoff-Polymere herzustellen. Man setzt hierzu Polyisocyanate bzw. Reaktionsprodukte von Polyolen und überschüssigen Polyisocyanaten mit polyfunktionellen Aminen oder mit Wasser um. Während im ersten Falle, abhängig von chemischer Natur und Menge der eingesetzten Ausgangskomponenten, harte bis elastische kompakte Massen erhalten werden, entstehen bei der Kettenverlängerung mit Wasser und gleichzeitiger Anwesenheit gewisser Zusatzstoffe, wie Katalysatoren oder Schaumstabilisatoren, Schaumstoffe, die im allgemeinen Sprachgebrauch als Polyurethan-Schaumstoffe bezeichnet werden. Die Herstellung dieser Materialien, auch unter technischen Bedingungen, ist wohl bekannt und in zahlreichen Publikationen niedergelegt, z.B. in R. Vieweg, A. Höchtlen, Kunststoff-Handbuch Bd. VII, Polyurethane, Hanser-Verlag München, 1966.

.2.

Die Herstellung der Polyurethan-Polyharnstoff-Polymeren erfolgt meistens so, daß die einzelnen Komponenten in Abwesenheit von Lösungsmitteln miteinander vermischt werden. Bei einigen technischen Prozessen, beispielsweise der Herstellung von bestimmten Elastomer-Beschichtungen oder von elastischen Fasern, wird die Umsetzung auch in Lösungsmitteln durchgeführt, die gegenüber den Isocyanatgruppen inert sind, z.B. in Dimethylformamid. Gemäß der Lehre der amerikanischen Patentschrift 3.574.150 werden durch Umsetzung von Polyarylpolyalkylen-Polyisocyanaten mit bestimmten Polyolgemischen in inerten organischen Lösungsmitteln, in denen das entstehende Polymere im wesentlichen unlöslich ist, Polyurethane erhalten, die eine poröse Struktur besitzen. Während ihrer Bildung, die nach etwa 8 bis 30 Minuten abgeschlossen ist, wird dabei ein sehr instabiler Gelzustand durchlaufen, der dadurch zu erkennen ist, daß die klare Lösung ein opakes Aussehen erhält.

Ähnliche Verfahren zur Herstellung mikroporöser Formkörper durch Isocyanat-Polyadditionsreaktionen in schlechten Lösungsmitteln werden auch in der DOS 1 694 230, dem US-Patent 3 582 396, dem US-Patent 3 681 125 und der DOS 1 769 089 beschrieben.

Es wurde nun gefunden, daß man stabile Polyurethan-Polyharnstoff-Gele erhalten kann, wenn man Isocyanatgruppen enthaltende Präpolymere aus Polyäthern mit mehr als 40 Gew.-% Äthylenoxid-Einheiten in Wasser oder Alkoholen mit Di- oder Polyaminen als Kettenverlängerungsmitteln umgesetzt. Der Ausdruck Gel soll dabei mehr die physikalische Beschaffenheit des Gelee- oder Gallerte-artigen Endproduktes beschreiben als den exakten polymerphysikalischen Aufbau entsprechend den heutigen Ansichten der Kolloidchemie über diesen Zustand wiedergeben. Dabei soll aber nicht ausgeschlossen werden, daß die neuartigen Gele in manchen Fällen den gleichen homogenen

Aufbau besitzen, wie man ihn heute den Gelen allgemein zu-  
schreibt, d.h. daß durch Wasser oder Alkohole gequollene,  
mehr oder weniger stark verzweigte Polymernetzwerke aus  
den Polyurethan-Polyharnstoffen vorliegen.

Die Umsetzung der einzelnen Komponenten unter Ausbildung  
der neuartigen Wasser und/oder Alkohol enthaltenden Gele  
erfolgt spontan, ohne daß die Dispersionsmittel über ihre  
Hydroxylgruppen mit den Isocyanatgruppen in Reaktion treten.  
Aufgrund der hohen Bildungsgeschwindigkeit kann die Her-  
stellung der Gele sehr leicht kontinuierlich gestaltet wer-  
den, was für viele Einsatzzwecke sehr von Vorteil ist.

Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung ist demnach ein  
Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Polyharnstoff-Gelen  
durch Umsetzung von Isocyanatgruppen enthaltenden Präpoly-  
meren mit Kettenverlängerungsmitteln in Wasser und/oder Al-  
koholen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Iso-  
cyanatgruppen aufweisende Präpolymere Umsetzungsprodukte aus  
Hydroxylgruppen enthaltenden Polyäthern mit mehr als 40 Gew.-%  
Äthylenoxid-Einheiten mit Polyisocyanaten im NCO/OH-Verhält-  
nis größer als 1, und als Kettenverlängerungsmittel Di- oder  
Polyamine verwendet.

Die Herstellung der Gele kann auf verschiedene Art erfolgen.  
So ist es möglich, alle Komponenten, d.h. das Präpolymere,  
das Dispersionsmittel, also Wasser und/oder Alkohol, und  
das Kettenverlängerungsmittel in einem Schuß zusammenzugeben.  
Man kann aber auch zunächst eine Lösung des Präpolymeren  
in Wasser oder Alkohol herstellen und diese dann entweder  
mit dem reinen Kettenverlängerungsmittel oder einer Lösung  
desselben in zusätzlichem Wasser und/oder Alkohol vermischen.  
In jedem Falle tritt nach kurzer Zeit die Gelbildung ein.

Durch eine intensive Vermischung der Ausgangskomponenten wird die Gelbildung erleichtert und die Qualität der Gele verbessert. Die Vermischung kann im einfachsten Falle in einer Zone erhöhter Turbulenz, die durch eine mechanische Rührvorrichtung hervorgerufen wird, erfolgen. Bessere Ergebnisse werden erhalten bei Verwendung schnell laufender Mischaggregate, beispielsweise von Kreiselhomogenisiermaschinen oder von Rührwerksmischkammern literaturbekannter bzw. handelsüblicher Polyurethan-Verschäumungsmaschinen. Eine intensive Vermischung läßt sich aber auch durch Verwendung der Mischvorrichtungen von Polyurethan-Verschäumungsmaschinen erreichen, bei denen die Vermischung durch Gegenstrominjektion erfolgt.

Das Präpolymere aus Äthylenoxid-reichen Polyäthern und höherfunktionellen Polyisocyanaten, das endständig noch freie Isocyanatgruppen enthält, wird durch Umsetzung der entsprechenden Polyäther mit einer überschüssigen Menge an Polyisocyanat, also bei einem NCO-/OH-Verhältnis größer als 1, vorzugsweise 1,5-20, besonders bevorzugt 2-10, hergestellt.

Das für die Durchführung des Verfahrens optimale Verhältnis hängt jeweils ab von dem Molekulargewicht, der Funktionalität und dem Aufbau des Polyäthers. Im allgemeinen sollen die Isocyanatgehalte der Präpolymeren zwischen 2 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Gew.-% liegen.

Für die Bildung der Gele werden im wesentlichen stöchiometrische Mengen an Präpolymeren und Aminen benötigt. Bei der technischen Durchführung des Verfahrens hat es sich aber, um eine geeignete Verweilzeit in den Mischaggregaten zu erreichen, als vorteilhaft erwiesen, mit einem Überschuß der Aminkomponente zu arbeiten, d.h. bei einem  $\text{NH}_2/\text{NCO}$ -Verhältnis größer als 1, vorzugsweise von 1 bis 1,2.

- 5 -

Bei der Bildung der Gele ist die vorhandene Menge an Wasser und/oder Alkohol in weiten Grenzen variabel und nicht kritisch. Bezogen auf die Gesamtmasse des Gels kann das Gewicht von Alkohol und/oder Wasser bis zu 98 % betragen. Durch das Mengenverhältnis zwischen Polymeren und Dispersionsmittel werden aber die Eigenschaften der erhaltenen Gele stark beeinflusst. Im allgemeinen werden die Gele mit zunehmendem Polymeranteil stabiler und härter und mit abnehmendem Polymergehalt bis zur Grenze von etwa 2 Gew.-% hin weicher und weniger strukturfest.

Geeignete Dispersionsmittel sind neben Wasser gegebenenfalls verzweigte (cyclo)-aliphatische Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methanol, Äthanol, Isopropanol, Äthylenglykol und Butanol.

Es ist besonders überraschend, daß die erfindungsgemäßen Gele außerordentlich stabil sind. Auch nach längerer Lagerung tritt keine sichtbare Phasentrennung auf, die sich z.B. durch eine Trübung des Materials bemerkbar machen würde. Das Dispersionsmittel ist im Gel sehr fest gebunden, so daß keine merkliche Verdampfung bzw. Diffusion des Wassers und/oder Alkohols eintritt.

Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren sind mindestens 2 aktive Wasserstoffatome aufweisende Polyäther mit einem Molekulargewicht von 500 - 10 000, vorzugsweise 2000-8000, die mindestens 40 Gew.-% an Äthylenoxidgruppen enthalten. Derartige Polyäther werden durch Umsetzung von Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie z.B. Polyalkoholen, mit Äthylenoxid und gegebenenfalls Alkylenoxiden wie Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin oder Gemischen dieser Alkylenoxide hergestellt. Geeignete Polyalkohole und Phenole sind z.B. Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,2,



Butin-2-diol-1,4, Glycerin, Butandiol-2,4, Hexantriol-1,3,6, Trimethylolpropan, Resorcin, Hydrochinon, 4,6-Di-tert.-Butylbrenzkatechin, 3-Hydroxy-2-naphthol, 6,7-Dihydroxy-1-naphthol, 2,5-Dihydroxy-1-naphthol, 2,2-Bis(p-Hydroxyphenyl)-propan, Bis-(p-Hydroxyphenyl)-methan und  $\alpha, \alpha, \omega$ -Tris-(Hydroxyphenyl)-alkane wie z.B. 1,1,2-Tris-(hydroxyphenyl)-äthan oder 1,1,3-Tris-(hydroxyphenyl)-propan.

Andere geeignete Polyäther sind die 1,2-Alkylenoxid-Derivate von aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Polyaminen, wie z.B. Ammoniak, Methylamin, Äthylendiamin, N,N-Dimethyläthylendiamin, Tetra- oder Hexamethylendiamin, Diäthylentriamin, Äthanolamin, Diäthanolamin, Oleyldiäthanolamin, Methyläthanolamin, Triäthanolamin, Aminoäthylpiperazin, o-, m- und p-Phenylendiamin, 2,4- und 2,6-Diaminotoluol, 2,6-Diamino-p-xylol und mehrkernigen und kondensierten aromatischen Polyaminen, wie 1,4-Naphthylendiamin, 1,5-Naphthylendiamin, Benzidin, Toluidin, 2,2-Dichlor-4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1-Fluorenamin, 1,4-Anthradiamin, 9,10-Diamino-phenantren oder 4,4'-Diaminoazobenzol. Als Startmoleküle der Polyäther kommen auch harzartige Materialien des Phenol- und Resoltyps in Frage.

Alle diese Polyäther werden unter Mitverwendung von Äthylenoxid aufgebaut, wobei mindestens 40 % der Alkylenoxidgruppen Äthylenoxid sein sollen.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten kommen weiterhin aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefgen in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (DAS 1,202,785).

L A 15 210

3.567.763 und in der deutschen Patentschrift 1.231.688 g nannt werden oder Umsetzungsprodukte der obengenannten Is cyanat mit Acetalen gemäß d r deutschen Pat ntschrift 1.072.385.

Als niedermolekulare Vernetzungs- bzw. Kettenverlängerungsmittel werden aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Di- oder Polyamine verwendet. Beispiele für solche Verbindungen sind: Äthylendiamin, Hexamethyldiamin, Diäthylentriamin, Hydrazin, Guanidincarbonat, N,N'-Diisopropyl-hexamethyldiamin, 1,3-Bis-aminomethyl-benzol, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)äthylendiamin, N,N'-Bis(2-aminopropyl)äthylendiamin, N,N'-Bis-(2-aminoäthyl)-äthylendiamin, 4,4'-Dimethyl-amino-diphenylmethan, 4,4'-Dimethylamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenyl-methan, sowie 2,4- bzw. 2,6-Diaminotoluol.

Die Herstellung der Präpolymeren aus den Polyäthern und den Polyisocyanaten erfolgt nach bekannten Verfahren, wobei NCO/OH-Verhältnisse größer als 1 eingestellt werden.

Bei der Herstellung der Gele können auch in erheblichem Umfange (bis zu etwa 50 Volumen-%) die verschiedenartigsten Füllstoffe zugesetzt werden, wie Silikate, die verschiedensten Kieselsäuretypen, Aluminiumoxide, die Zinnoxide, Antimontrioxid, Titandioxid, Graphit und graphitierte Kohle, Ruß, Retortenkohle, Flugsand, pulverige Zementarten, die verschiedensten anorganischen und organischen Farbstoffpigmente, z.B. Eisenoxidpigmente, Bleichromat, Bleioxid und Mennige. Als Füllstoffe lassen sich auch kurze oder lange Fasern aus Natur- oder Synthesematerialien wie etwa Zellstoffmehl verwenden. Es ist auch möglich, bei der Herstellung der Gele Seifen, Tenside, Pflanzennährstoffe, Salze, Düngemittel oder wässrige Lösungen anderer natürlicher oder synthetischer Polymerer zuzusetzen.

Wie eingangs erwähnt, liegt in besonderem Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß es sehr leicht kontinuierlich gestaltet werden kann.

Das NCO-Gruppen enthaltende hydrophile Präpolymere sowie getrennt davon das Kettenverlängerungsmittel und das Dispersionsmittel werden zu diesem Zweck bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt und unter dem Zersetzungspunkt von NCO-Präpolymer und Kettenverlängerungsmittel in einem solchen Mengenstrom kontinuierlich in eine Mischzone eingeführt, daß die Isocyanat-Polyaddition in der Mischzone noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Das noch fließfähige bzw. verformbare, stark wasser- bzw. alkoholhaltige Polyurethan-Gel wird dann kontinuierlich aus der Mischzone entnommen und gegebenenfalls anschließend durch ein kurzes Verweilzeitrohr geleitet, das mit einem Profilmundstück versehen ist, so daß das entstandene Polyurethan-Gel als ausgeformte endlose Strang-, Band- oder Plattenware anfällt.

Man kann auch dem Mischraum außer dem Präpolymeren, dem Kettenverlängerungsmittel und dem Dispersionsmittel noch eine gasförmige Komponente zuführen, die in ihrem Volumenstrom das Mehrfache (1 bis 10fache) des Volumens der flüssigen Phase betragen kann.

Es entstehen auf diese Weise lufthaltige Gele, deren Raumgewicht ( $\text{kg/m}^3$ ) je nach eingebauter Luftmenge gegenüber dem kompakten Material mehr oder weniger stark herabgesetzt ist.

Die Mengenströme, die kontinuierlich in den Mischraum eingespeist werden, werden auch bei dieser Verfahrensvariante zweckmäßig so gewählt, daß die Polyaddition in der Mischzone noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Der noch fließfähige bzw. verformbare stark lösungsmittelhaltige

40.

Polyurethan-Gel-Schaum wird dann wieder kontinuierlich aus der Mischzone entnommen und gegebenenfalls anschließend durch ein kurzes Verweilzeitrohr geleitet, das mit einem Profilmundstück versehen ist, so daß das entstandene Polyurethan-Schaum-Gel als ausgeformte endlose Strang-, Band- oder Plattenware anfällt.

Die Reaktion zwischen dem Präpolymeren und dem Kettenverlängerer verläuft sehr rasch und stark exotherm. Durch Variation der folgenden Parameter wird die Reaktionstemperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit so eingestellt, daß die Komponenten innerhalb des Reaktionsgefäßes zu etwa 60-90 %, vorzugsweise zu etwa 75 - 80 %, miteinander umgesetzt werden:

- 1) Durchsatz: je höher bei gegebenen Dimensionen von Mischgefäß und Verweilzone der Durchsatz pro Zeiteinheit gewählt wird, desto geringer wird selbstverständlich der Umsetzungsgrad. Der Durchsatz kann gegebenenfalls auch durch eine Verengung am Auslaufstutzen der Mischzone reguliert werden;
- 2) Temperatur der eingespeisten Ausgangskomponenten;
- 3) Menge des Kettenverlängerungsmittels: je größer der Überschuß des eingesetzten Kettenverlängerers gegenüber dem NCO-Präpolymeren ist, desto schneller verläuft die Reaktion. Im allgemeinen wird bei Kennzahlen  $\text{NH}_2/\text{NCO}$  von ca. 1,0 bis 1,2 gearbeitet.
- 4) Mischintensität: Selbstverständlich ist auch die durch den Mischvorgang dem System zugeführte Energie von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

MA.

Im allgemeinen ist es notwendig, durch Variation der genannten Parameter die Reaktions Temperatur auf unter 60°C zu drosseln, damit der Mischzone ein noch nicht vollständig ausreagiertes Gel entnommen werden kann. Vorteilhafterweise kann im erfindungsgemäßen Verfahren der Umsetzungsgrad des Reaktionsgemisches jedoch in einfacher Weise durch Messung des pH-Wertes verfolgt werden. Bei einem Verhältnis  $\text{NH}_2/\text{NCO}$  von 1,0 liegt der pH des ausreagierten Gemisches bei 7, wird mit einer Kennzahl von 1,2 gefahren, bei etwa 8. In jedem Fall beträgt der pH-Wert des Systems unmittelbar beim Zusammenmischen der Ausgangskomponenten zwischen 11 und 14, um dann im Verlauf von etwa 10 bis 120 Sekunden auf seinen Endwert abzusinken.

Verläuft die Reaktion zwischen Präpolymeren und Kettenverlängerern im Vergleich zur Mischgeschwindigkeit zu schnell, dann entstehen inhomogene Gele infolge Phasentrennung. Durch geeignete Variation der oben genannten Parameter läßt sich jedoch leicht eine homogene Gelbildung gewährleisten.

Das eben Gesagte gilt sinngemäß auch, wenn die Herstellung eines Schaumgels kontinuierlich gestaltet werden soll.

Aus den vorstehenden Ausführungen ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Gele im großen Maßstab sinnvollerweise kontinuierlich hergestellt werden, da in jedem Falle die Mischzone sehr klein gegenüber dem zu vermischenden Volumen sein muß. Die Nebenapparaturen wie Lagerkessel, Pumpen und Tanks sind also groß gegenüber der eigentlichen Produktionszone. Das ist auch der Grund, weshalb man solche Anlagen leicht auf Lastwagen montieren kann, um das Produkt direkt am Ort des Verbrauchers (z.B. Landwirtschaft oder Bauwirtschaft) herzustellen. Eine schematische Anordnung zur kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Figur 1 angegeben. Die flüssige Phase (Wasser und/oder

Alkohol) wird aus Tank 1 entnommen, über die Pumpe (2) und den Wärmeaustauscher (3) geleitet und mit der Lösung des Kettenverlängerers aus Tank 4 über Pumpe (5) verschnitten und dem Mischgerät (6) so zugeführt, daß es getrennt von dem Präpolymeren die Mischzone 6a erreicht. Das Präpolymere wird aus Tank 7, der mit einem Temperiermantel versehen ist, über Pumpe 8 und Wärmetauscher 9 der Mischzone 6a des Mischgeräts (6) zugeführt. Gegebenenfalls wird ein Gas über den Gasmesser 10 in das Innere der Mischzone eingeleitet.

Das Produkt verläßt über die Auslaufdüse 11 die Anlage als Endlosware, die nun dem weiteren Verbrauch zugeführt werden kann.

Es ist natürlich auch im kontinuierlichen Betrieb möglich, dem Gel im Mischgerät 6 verschiedenartige Füllstoffe zuzumischen. Beispielsweise kann man dem Reaktionsgemisch Samen bzw. Dünger und/oder Pflanzenschutzmittel zusetzen und die Strangware direkt in Saatrillen verlegen.

Die erhaltenen Gele können für die verschiedenartigsten Zwecke eingesetzt werden. So lassen sie sich auf Grund ihrer hohen Elastizität als Polsterelemente oder stoßabwendende Teile verwenden, Wassergele eignen sich auf Grund ihrer Flammwidrigkeit zur Herstellung von feuerfesten Bekleidungen und pflanzennährstoffhaltigen Wassergele als Substrate für Hydrokulturen. Ferner sind sie ausgezeichnete Bindemittel für feste und faserige Füllstoffe. Lufthaltige Wassergele sind z.B. ausgezeichnete flammfeste Isolationsmaterialien.

Beispiel 1:a) Herstellung d s Präpolymer n

43,3 kg eines Polyäthers auf Basis Glycerin mit 40 Gew.-% Propylenoxid und 60 % Äthylenoxid, einer Hydroxylzahl von 28 und einem Molekulargewicht von 6000 werden in einem Kessel vorgelegt, 6,8 kg Hexamethylen-diisocyanat zugesetzt und unter Rühren 6 Stunden auf 110 - 120°C erwärmt. Das erhaltene Präpolymere hat einen Isocyanat-gehalt von 5,13 % (berechnet 5,0 %) und eine Viskosi-tät von 7990 Centipoise bei 25°C.

b) Herstellung des Gels

500 Gewichtsteile des unter 1 a) beschriebenen Präpoly-meren werden in 4000 Gewichtsteilen Wasser zu einer Kom-ponente A emulgiert; andererseits werden 16 Gewichtsteile Äthylendiamin in 5000 Gewichtsteilen Wasser zu einer Kom-ponente B gelöst. Mittels Hochdruck-Injektionspumpen werden beide Komponenten getrennt in eine Mischkammer gefördert, in der sie durch Gegenstrominjektion mitein-ander vermischt werden. Es tritt eine milchige Emulsion aus der Kammer aus, die in eine Form überführt wird, in der im Verlaufe von 2 Sekunden Verfestigung eintritt. Es bildet sich dabei ein Gel, das rund 95 Gewichtsprozent Wasser und 5 Gewichtsprozent Polyurethan-Polyharnstoff-Polymeres enthält. Das Gel ist hochelastisch und hat, bei 20 % Belastung, eine Druckspannung von 4,5 KPa (Kilo-pascal) nach der 1. und eine Druckspannung von 3,0 KPa nach der 4. Belastung. Es kann wiederholt durch Abkühlen auf -10°C eingefroren und durch Erwärmen aufgetaut werden, ohne daß es seine Eigenschaften verliert.



14.

Beispiel 2:a) Herstellung des Präpolymeren

38,6 kg eines auf Glycerin gestarteten trifunktionellen Polyäthers, der 40 Gewichtsprozent Propylenoxid- und 60 Gewichtsprozent Äthylenoxideinheiten enthält, eine Hydroxylzahl von 28 und ein Molekulargewicht von 6000 besitzt, werden in einem Kessel vorgelegt, 11,4 kg Hexamethyldiisocyanat zugesetzt und unter Rühren 6 Stunden auf 110 - 120°C erwärmt. Das erhaltene Präpolymere hat einen Isocyanatgehalt von 10,3 % (berechnet 10,0 %) und eine Viskosität von 1269 Centipoise bei 25°C.

b) Herstellung des Gels

30 Gewichtsteile des unter 2 a) beschriebenen Präpolymeren werden in 60 Gewichtsteilen Wasser zu einer A-Komponente emulgiert; parallel dazu werden 1,56 Gewichtsteile Äthylendiamin in 10 Gewichtsteilen Wasser zu einer B-Komponente gelöst. Mittels Pumpen werden 90 Gewichtsteile Komponente A und 11,56 Gewichtsteile Komponente B separat zu der Mischkammer einer Polyurethan-Verschäumungsmaschine gefördert, in der die Vermischung mittels eines Rührers erfolgt. Das austretende Gemisch bildet in einer Form nach einer Sekunde ein sehr hartes, druckfestes Wassergel, das einen Polymeranteil von 30 % hat.

Beispiel 3:a) Herstellung des Präpolymeren

687 g eines trifunktionellen auf Glycerin gestarteten Polyäthers, der 40 Gewichtsprozent Propylenoxid- und 60 % Äthylenoxideinheiten enthält, eine Hydroxylzahl von 28 und ein Molekulargewicht von 6000 besitzt, werden

in einem Kolben vorg<sup>15</sup>legt, 113 g Toluylendiisocyanat (80 % 2,4- und 20 % 2,6-Isomer ngemisch) zuges<sup>15</sup>etzt und unter Rühr<sup>15</sup>en 2,5 Stunden auf 120°C erhitzt. Das erhalten<sup>15</sup>e Präpolymere hat einen Isocyanatgehalt von 5,6 % (berechnet 5,0 %) und eine Viskosität von 5680 Centipoise bei 25°C.

b) Herstellung des Gels

Eine Mischung aus 100 Gewichtsteilen Wasser und 20 Gewichtsteilen des nach 3 a) hergestellten Präpolymeren wird in einem Becherglas vorgelegt und unter gutem Rühren mit einem mechanischen Rührwerk eine Lösung aus 0,8 Gewichtsteilen Äthylendiamin in 100 Gewichtsteilen Wasser hinzugegeben. Es bildet sich sofort ein Wassergel mit einem Polymeranteil von 10 % und einer Druckspannung von 1,2 KPa (Kilopascal) nach der 1. Belastung bei 20 % Gesamtbelastung. Das Gel läßt sich wiederholt durch Abkühlen einfrieren und durch Erwärmen auftauen, ohne seine Eigenschaften zu verlieren.

Beispiel 4:

a) Herstellung des Präpolymeren

615 g eines trifunktionellen auf Glycerin gestarteten Polyäthers, der 30 Gewichtsprozent Propylenoxid- und 70 Gewichtsprozent Äthylenoxideinheiten enthält, eine Hydroxylzahl von 26,5 und ein Molekulargewicht von 6460 besitzt, werden in einem Kolben vorgelegt, 185 g Hexamethylenendiisocyanat zugesetzt und unter Rühren 6 Stunden bei 130°C erhitzt. Das entstandene Präpolymere hat einen Isocyanatgehalt von 9,6 % (berechnet 10,0 %) und eine Viskosität von 2900 Centipoise bei 25°C.

b) Herstellung eines Wassergels

Eine Mischung aus 100 Gewichtsteilen Wasser und 20 Gewichtsteilen des unter 5 a) beschriebenen Präpolymers werden in einem Becherglas vorgelegt und unter gutem Rühren mit einem mechanischen Rührwerk eine Lösung aus 1,39 Gewichtsteilen Äthylendiamin in 100 Gewichtsteilen Wasser hinzugegeben. Nach 5 Sekunden hat sich ein Wassergel mit einem Polymeranteil von 10 % gebildet, das hochelastisch ist und bei 20 % Belastung eine Druckspannung von 6,1 KPa (Kilopascal) nach der 1. Belastung hat.

c) Herstellung eines Äthanolgels

Es wird wie in Beispiel 5 b) beschrieben verfahren, nur daß anstelle von Wasser Äthylalkohol verwendet wird. Nach 29 Sekunden hat sich ein Äthanolgel mit einem Polymeranteil von 10 % gebildet, das hochelastisch und stabil ist.

Beispiele 6 - 8:

Herstellung von Wassergelen

Eine Mischung aus 100 Gewichtsteilen Wasser und 15 Gewichtsteilen des nach 1 a) hergestellten Präpolymeren werden in einem Becherglas vorgelegt und unter gutem mechanischen Vermischen mit einer Lösung aus den unten angegebenen Aminen in 100 Gewichtsteilen Wasser zusammengebracht. Nach der unten angegebenen Reaktionszeit hat sich jeweils ein stabiles Wassergel mit einem Polymeranteil von rund 7,5 % gebildet.

.AP.  
Tabell 1

B i s p i e l	A m i n		R a k t i o n s z e i t (sec.)
	T y p	Gew.-Teile	
6	1,3-Diaminomethylbenzol	1,28	2
7	Tetraäthylenpentamin	0,71	1
8	Guanidincarbonat	1,13	100

Beispiel 9:

Herstellung eines faserverstärkten Gels

Die in Beispiel 1 b) beschriebene Herstellung des Wassergels wird wiederholt, wobei jedoch so viel Zellulosepulver in die Komponente B eingemischt wurde, daß im fertigen Gel 2,5 Gewichtsprozent Zellulosepulver vorhanden sind. Nach dem Vermischen der beiden Komponenten erfolgt die Verfestigung des Gels nach rund einer Sekunde. Es hat sich dann ein Gel gebildet, das hochelastisch ist und bei 20 % Belastung eine Druckspannung von 6,8 KPa (Kilopascal) nach der 1. Belastung hat. Das Gel kann wiederholt durch Abkühlen auf  $-10^{\circ}\text{C}$  eingefroren und durch Erwärmen aufgetaut werden, ohne daß es seine Eigenschaften verliert.

Die Beispiele der folgenden Tabelle 2 wurden mit einer kontinuierlich arbeitenden Maschine gemäß Fig. 1 ausgeführt.

Tabelle 2

Bel- spiel	Prepolymer NCO %	Kettenverlängerungs- mittel kg/h	Kennzahl NH <sub>2</sub> /NCO	flüssige Phase (destilliertes am Austritt H <sub>2</sub> O) kg/h	Temperatur der Maschine °C	pH des Gelses beim Aus- lauf	Fest- stoff- gehalt %	Bemerkungen
10	5,13	30 Äthylendiamin (2kg in H <sub>2</sub> O)	1,2	406	25	8-9	6	weiches Gel (formstabil)
11 a	5,07	30	1,2	450	25	8-9	5,5	sehr weiches, nicht mehr völli- g homogenes Gel
b		20 42,5	1,2	563	30	8-9	3,3	
c		20 42,5	1,2	385	30	8-9	4,7	
d		24 Äthylendiamin (1kg)	1,0	128	45	11	10,5	festes Strang- ware
		24	1,0	156	45	11	8,9	festes Strang- ware
19.								
(Wasser mit 0,1% Nährsalz)								
12 a	2,3	15 Äthylendiamin (1kg)	1,2	186	35	9-10	5,8	weiche Sträng
b		20 42,5	1,2	300	30	9	5,6	homogenes Gel
c		30 58	1,1	372	35	8	6,5	schnittfestes Gel
(Wasser mit 0,1% Nährsalz)								
13 a		30 58	1,1	372	45	8	6,5	schnittfestes Gel
b	5,13	30 Äthylendiamin (2 kg in H <sub>2</sub> O gelöst)	1,2	406 + 1600 l/h Luft	25	8	6	Schaumgel

Le A 15-210

- 19 -

Patentansprüche:

.20.

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Polyharnstoff-Gelen durch Umsetzung von Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymeren mit Kettenverlängerungsmitteln in Wasser und/oder Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Isocyanatgruppen aufweisende Präpolymere Umsetzungsprodukte aus Hydroxylgruppen enthaltenden Polyäthern mit mehr als 40 Gewichtsprozent Äthylenoxideinheiten mit Polyisocyanaten im NCO/OH-Verhältnis größer als 1, und als Kettenverlängerungsmittel Di- oder Polyamine verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Kreiselhomogenisiermaschine zum Vermischen der Komponenten.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Vorrichtung mit Gegenstrominjektionskammer zum Vermischen der Komponenten.

-21-

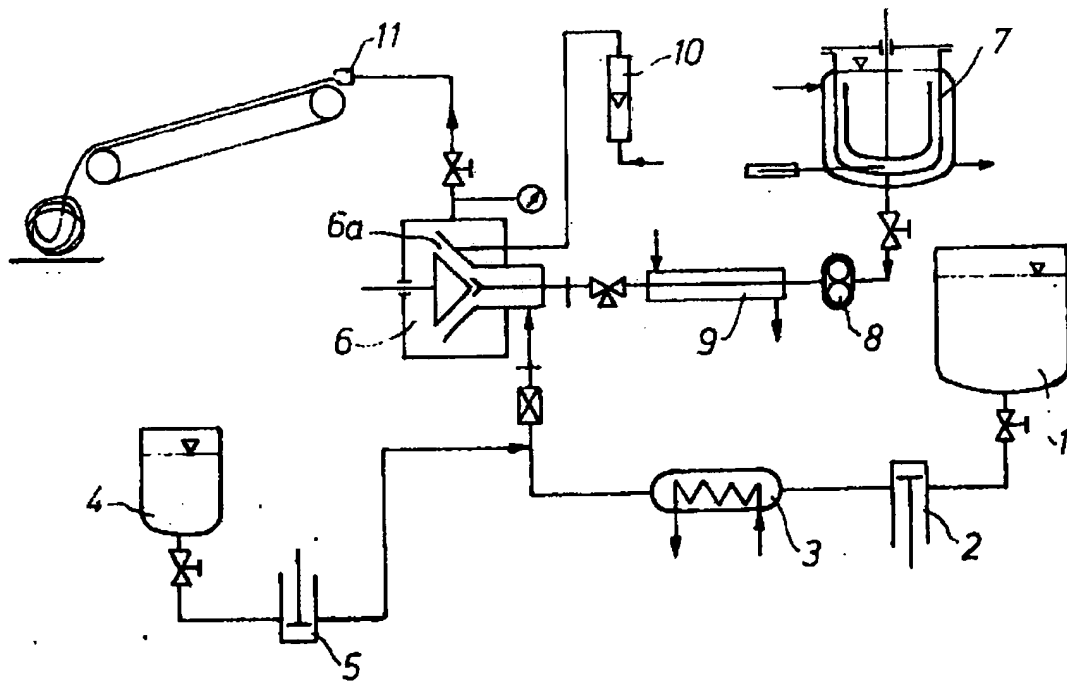


FIG. 1

L A 15 210

509815/1044

Co8Q 22-00 AT:10.09.73 OT:10.04.75